

Adjuvantes para aplicação de herbicidas



Pedro Jacob Christoffoleti – Prof. Dr. - ESALQ – USP – pjchrist@usp.br
Dep. Produção Vegetal - Área de Biologia e Manejo de Plantas Daninhas

Adjuvante para herbicidas

É qualquer composto que adicionado a uma formulação de herbicida, ou misturado ao tanque de pulverização facilita a mistura, aplicação e/ou eficácia daquele herbicida.

- ✓ Podem estar na formulação do herbicida (ex. Roundup), ou podem ser adquiridos separadamente e adicionados no tanque de pulverização antes do seu uso.
- ✓ Aumentam a eficácia ou permite redução de dose.
- ✓ São sugeridos pelos fabricantes, porém não existem recomendações oficiais.
- ✓ Não existem tabelas de recomendação de adjuvantes, nem marcas comerciais mais indicadas, sendo que no rótulo as vezes aparece o tipo de adjuvante a ser usado.

Classificação quanto a função dos adjuvantes:

Ativadores de superfície das folhas

- ✓ **Surfactante (Surface active agent = Surf act a nt = surfactant)**
 - Não iônico (inclui organo-siliconados)
 - Iônicos (sais cátions ou ânions)
 - Anfotéricos (propriedades cátions e ânions)

- ✓ **Óleos (inclui os óleos vegetais)**
 - Óleos concentrados do petróleo
 - Óleos vegetais

- ✓ **Fertilizantes nitrogenados**
 - Uréia
 - Sulfato de amônio

<https://www.youtube.com/watch?v=D6bvXNt5eFc>



200 Old Factory Road | Sharon, WI 53585 | 1.800.798.9761 | www.exactoinc.com
©2013 Exacto®, Inc. • All trademarks and registered trademarks displayed within are the property of their respective owners.

Classificação quanto a função dos adjuvantes

Modificadores das propriedades da calda de pulverização

- ✓ Agentes compatibilizantes
- ✓ **Reguladores de pH**
- ✓ Controladores de deriva
- ✓ Agentes espessantes
- ✓ Corantes
- ✓ Anti-espumantes
- ✓ Umectantes
- ✓ Redutores de radiação UV (absorventes)
- ✓ etc.

<https://www.youtube.com/watch?v=VMsAuYdwhMk>



200 Old Factory Road | Sharon, WI 53585 | 1.800.798.9761 | www.exactoinc.com
©2013 Exacto®, Inc. • All trademarks and registered trademarks displayed within are the property of their respective owners.

<https://www.youtube.com/watch?v=ZtaU3NHfix8>



200 Old Factory Road | Sharon, WI 53585 | 1.800.798.9761 | www.exactoinc.com
©2013 Exacto®, Inc. • All trademarks and registered trademarks displayed within are the property of their respective owners.

Fatores considerados na escolha de um adjuvante

Ambiente:

- ✓ Condições locais (por ex. ambientes aquáticos ou terrestres?)
- ✓ Condições no momento da aplicação (temperatura do ar, ventos, etc.)
- ✓ **Qualidade da água (água dura, pH)**

Alvo(s):

- ✓ **Espécie e forma de crescimento**
- ✓ **Estádio fenológico e condições fisiológicas**
- ✓ Densidade da população
- ✓ Barreiras a penetração (ceras, pilosidade, etc.)

Outros aspectos:

- ✓ Interações de produtos ou compatibilidade
- ✓ Ordem de mistura no tanque (**comece pelo mais difícil da mistura**)



Dicas para seleção de um adjuvante

- ✓ Leitura do rótulo
- ✓ Sempre consulte o fabricante do herbicida em uso ou entre em contato com pessoas experientes
- ✓ Calcule custos do adjuvante
- ✓ **Confiança no fabricante ou vendedor**
- ✓ **Compre sempre adjuvante de qualidade**
- ✓ **O adjuvante não é sempre necessário**

Precauções no uso de um adjuvante

- ✓ Verifique se o adjuvante não aumentará o nível de injúria para a cultura
- ✓ Precauções devem ser tomadas quando mais de um adjuvante é misturado no tanque
- ✓ Compare a quantidade de ingrediente ativo dentre as marcas comerciais

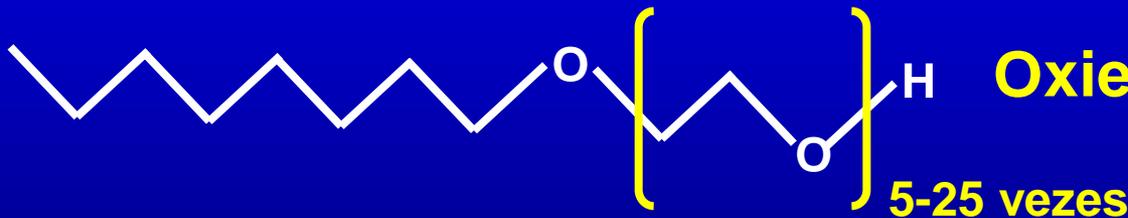
Surfactantes – é o mais comum dentre os adjuvantes

lônicos (+ comuns são os aniônicos) – alquilsulfatos

não lônicos – oxietilenos (alquiletoxilados)



Alquilsulfatos (aniônicos)



Oxietilenos (não lônicos)

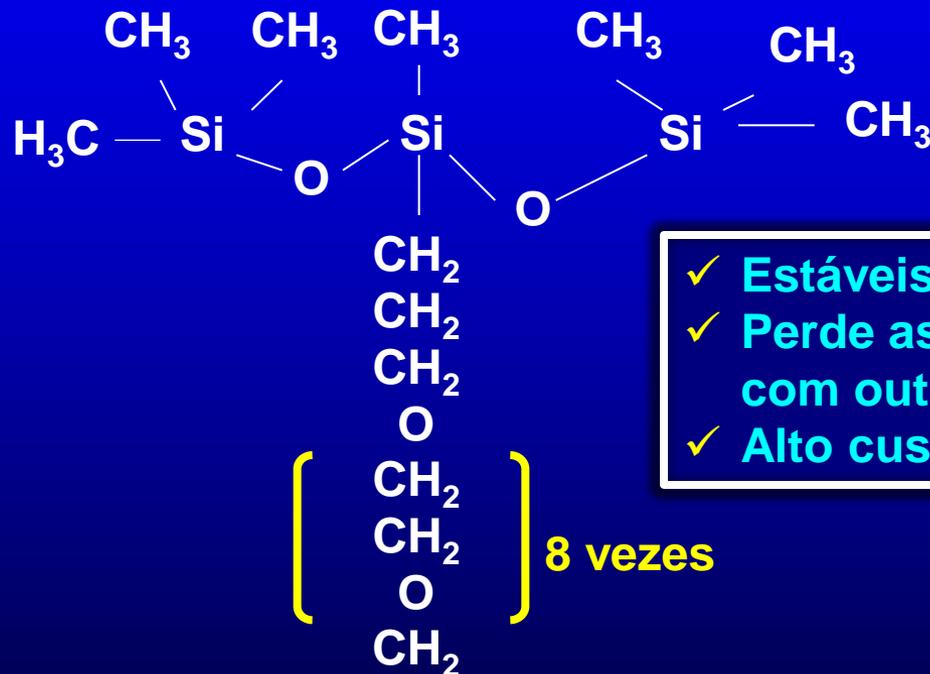
5-25 vezes



Quanto maior o grau
de etoxilação maior a
solubilidade em água

A base de silicone:

- eixo tri-silicone (porção lipofílica)
- cadeia de oxido de etileno (porção hidrofílica)

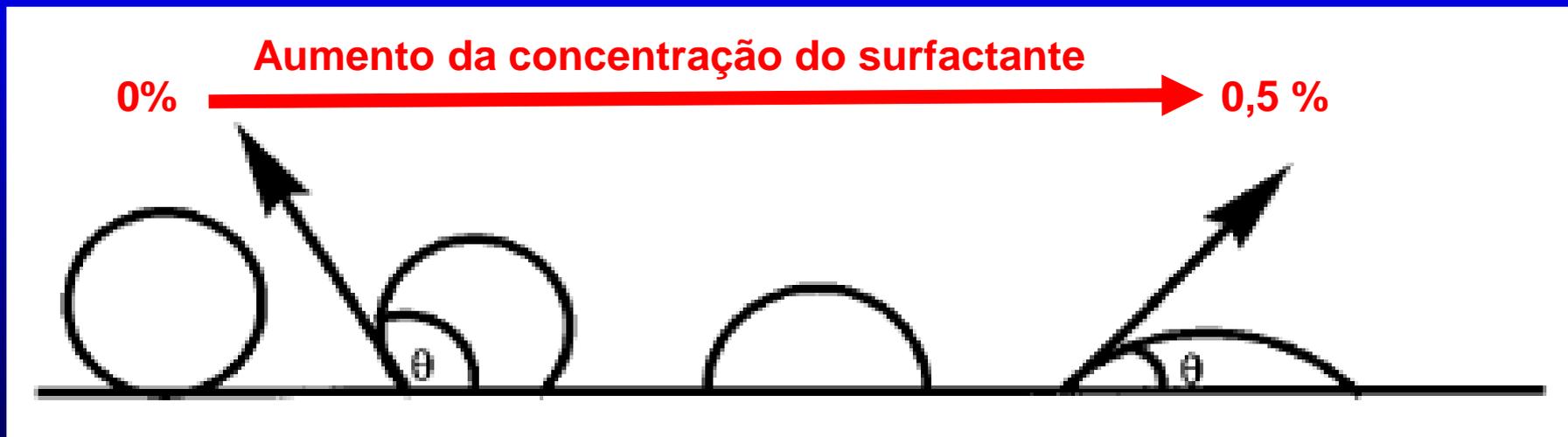


- ✓ Estáveis apenas na faixa de pH de 6 a 8
- ✓ Perde as propriedades quando misturados com outros surfactantes
- ✓ Alto custo



Surfactantes aumentam a superfície de contato entre as gotas e a superfície das plantas, e aumentam a absorção:

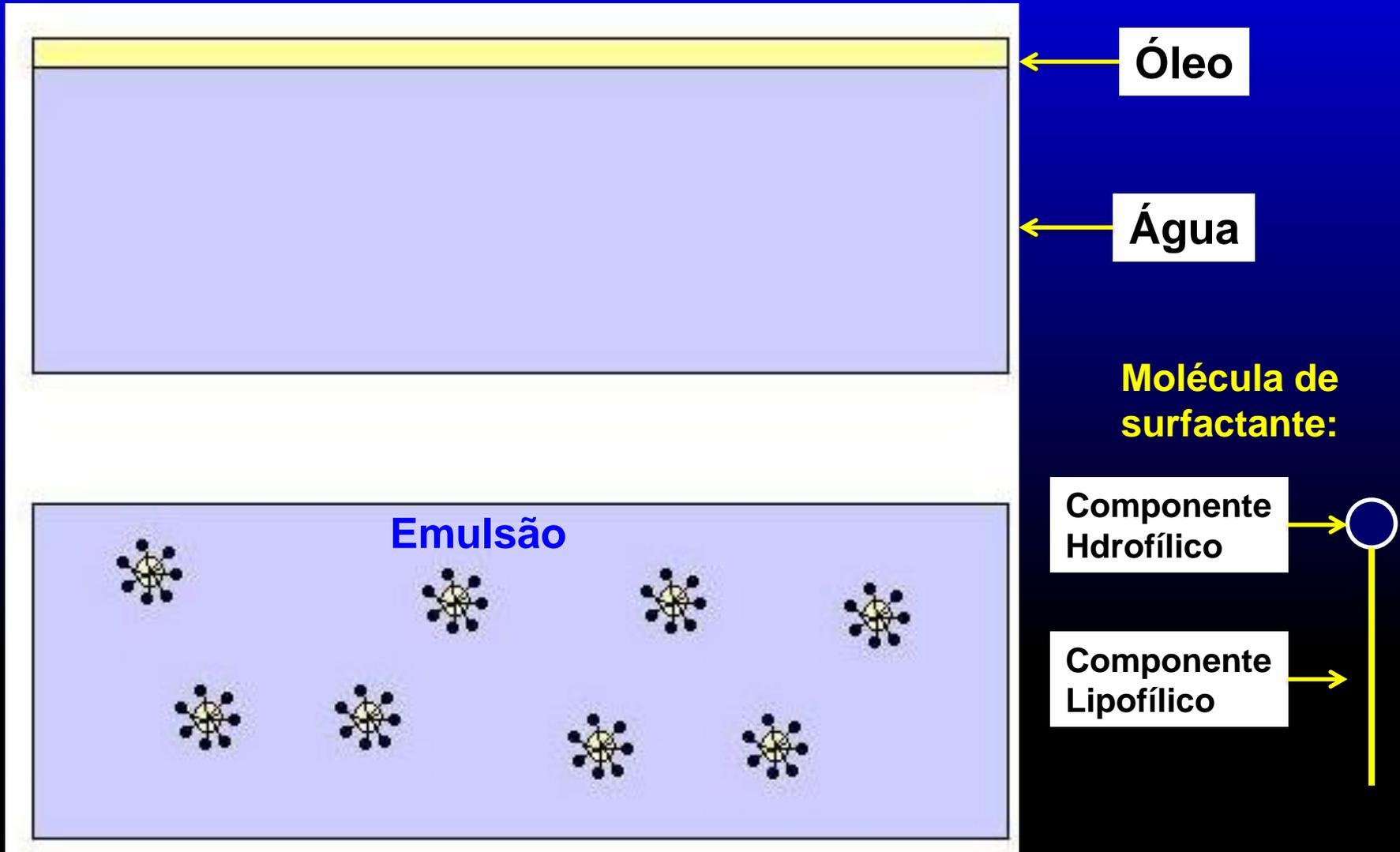
- ✓ **Promove maior espalhamento da calda pulverizada uniformemente na planta**
- ✓ **Aumenta a retenção (ou “adesão”) das gotas na planta**
- ✓ **Aumenta a penetração através dos pêlos ou outras estruturas superficiais foliares**
- ✓ **Previne a cristalização dos depósitos de calda**
- ✓ **Reduz o secamento da gota e aumenta a retenção da água na gota de pulverização**



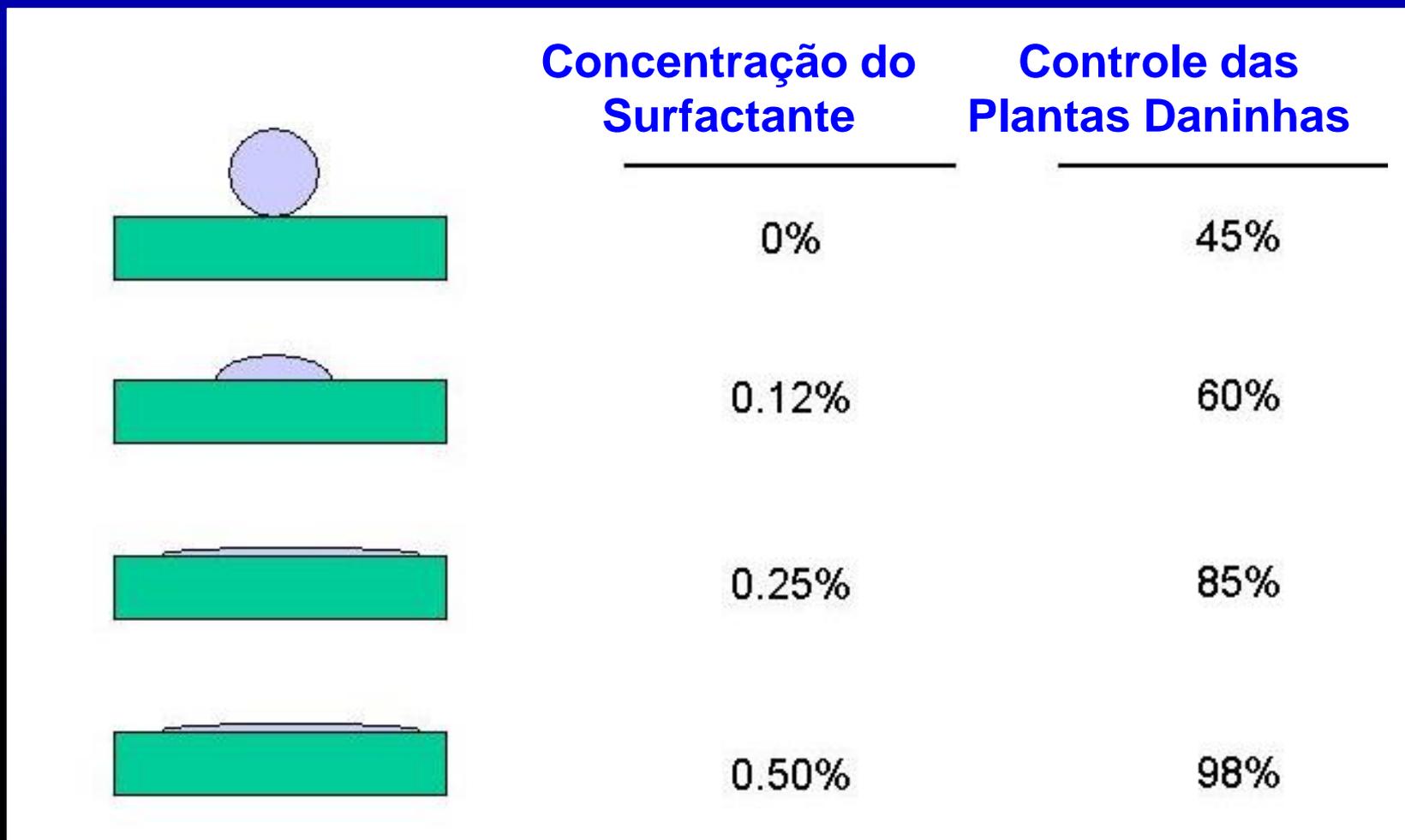
Exemplos de Ângulo de Contato

O ângulo de contato, θ , é medido como a tangente do ponto de contato da gota com o substrato. Um menor ângulo de contato é resultado da redução da energia livre na superfície pelo surfactante. Assim, a redução do ângulo promove o espalhamento da gota com conseqüente aumento de molhamento (Hazen, 2000).

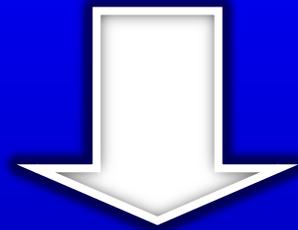
Função dos Surfactantes adicionados à Calda



Efeito dos Surfactantes na Tensão Superficial e na Atividade do Herbicida

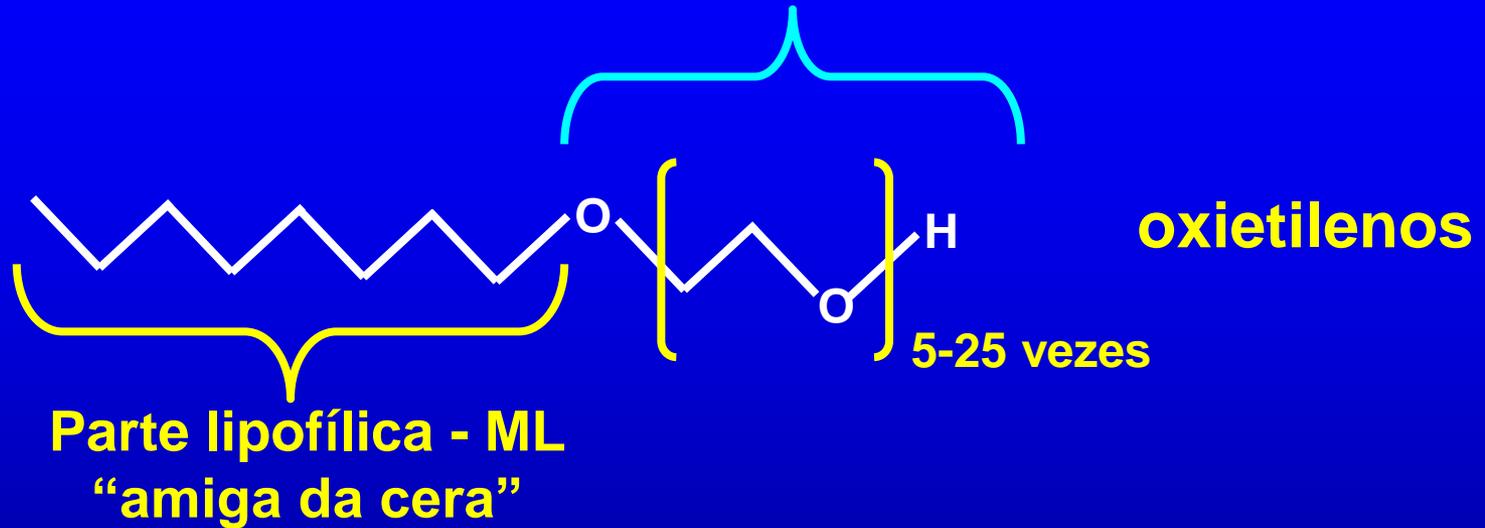


O que determina a capacidade do surfactante produzir maior espalhamento?



Balanço hidrofílico-lipofílico do surfactante (BHL)

Parte hidrofílica - MH
“amiga da água”

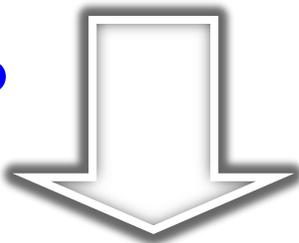
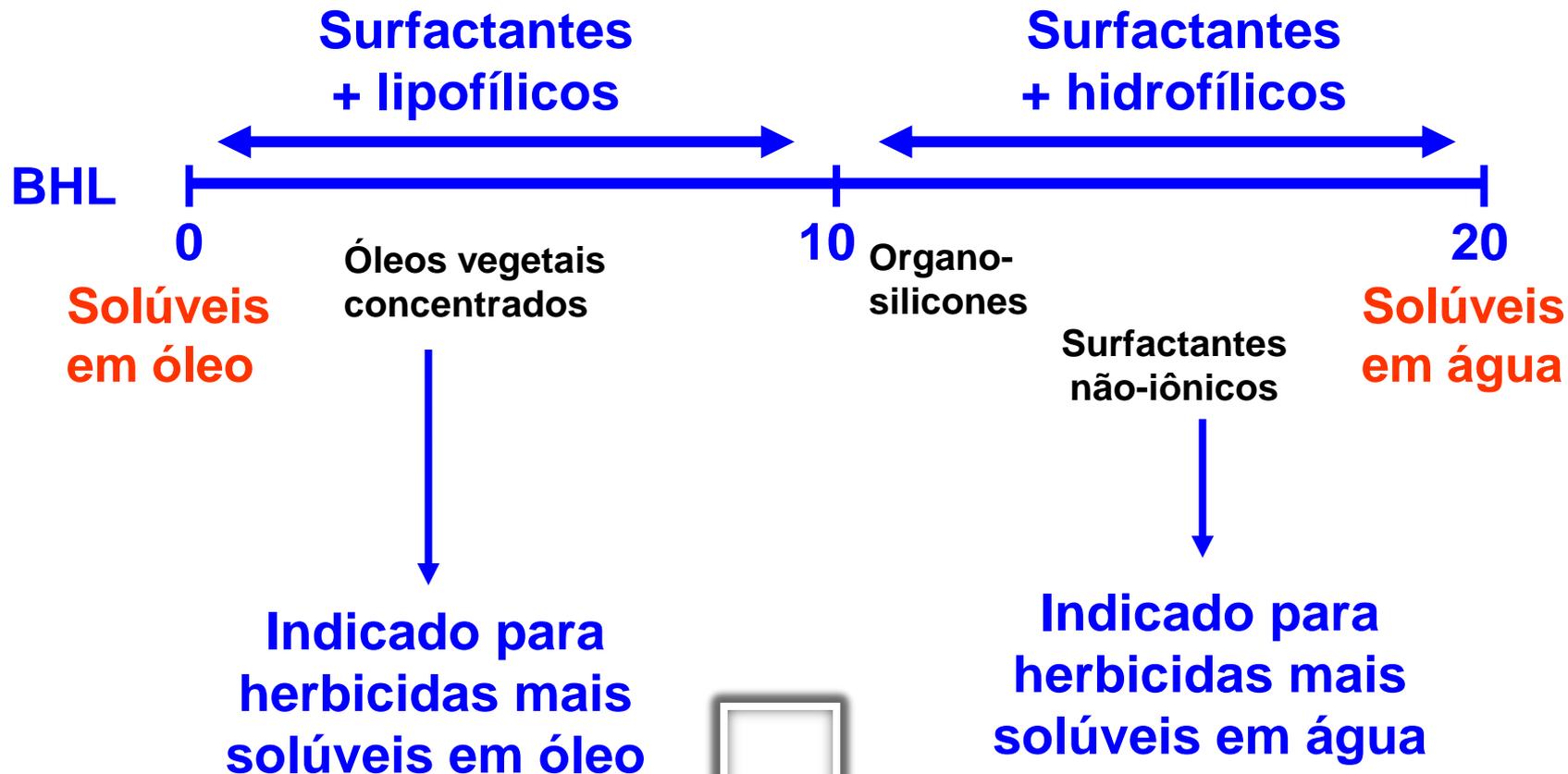


Balanco hidrofílico – lipofílico = $BHL = \frac{20 \text{ MH}}{\text{MH} + \text{ML}}$

MH = Parte hidrofílica

ML = Parte lipofílica

Quanto > BHL menos oleoso é o surfactante



O que determina a solubilidade do herbicida?
Kow

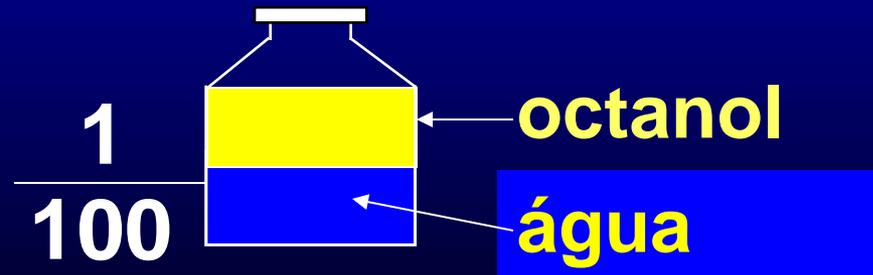
Coeficiente de distribuição entre octanol e água (K_{ow})

- afinidade da molécula pela:

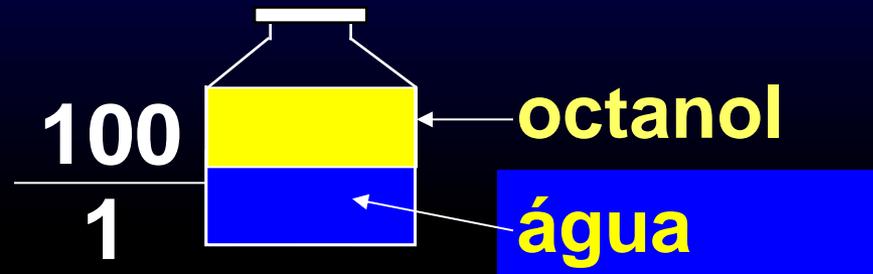
- fase apolar (representada pelo 1-octanol) – lipofilicidade

- fase polar (representada pela água) - hidrofiliicidade

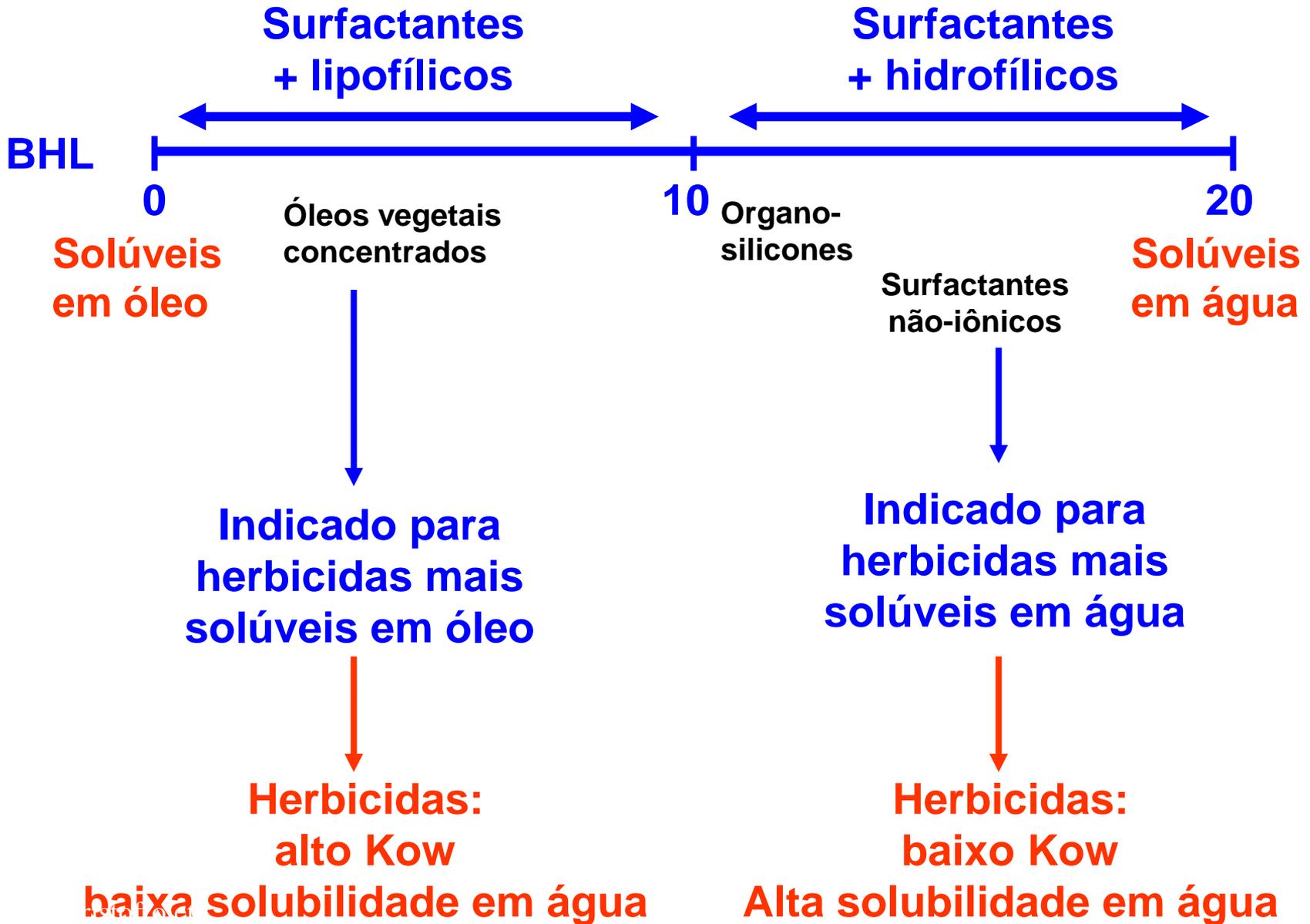
$$K_{ow} = 0,01$$



$$K_{ow} = 100$$



Apresenta correlação inversa com a solubilidade em água



Relação entre Kow e solubilidade de herbicidas em água

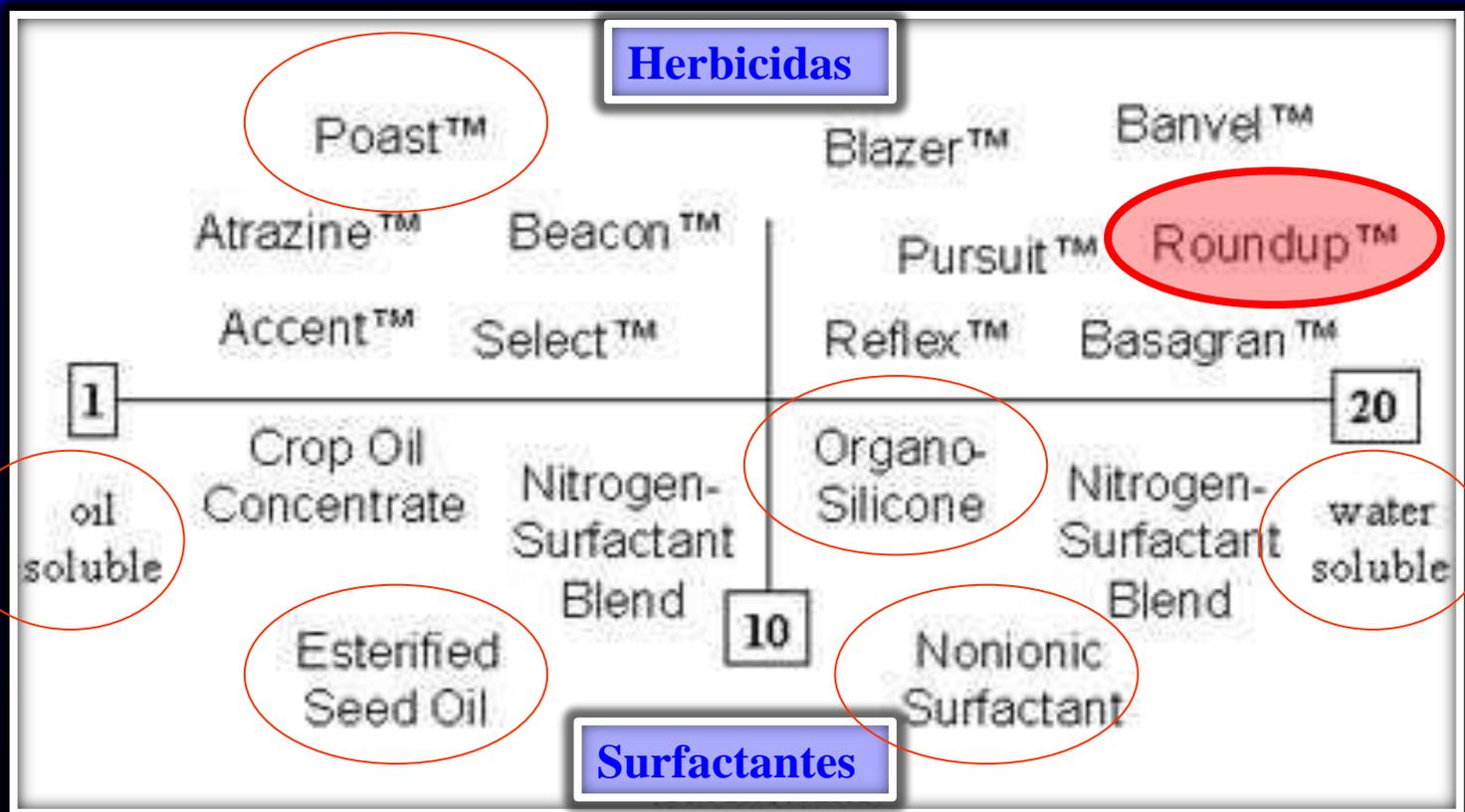
Baixo BHL

Herbicidas	S (ppm)	K _{ow}	Adjuvantes (% v/v)
Fenoxaprop	0,5	13.200	0,5 - óleo mineral
Atrazine	33,0	481,0	0,5 - óleo mineral
Lactofen	0,1	-	Não recomendado
Chlorimuron	9,0	320,0	0,05 – Surfactante
Imazethapyr	1.400	11,0	0,25 – Surfactante
Glyphosate	90.000	0,02	0,5 - Surfactante
Paraquat	620.000	4,5	0,1 – Espalhante
Fomesafen	600.000	794,0	0,2 – Espalhante
MSMA	1.040.000	≤1,0	0,5 - Espalhante

Alto BHL

Herbicidas + solúveis em óleo
= Lipofílicos

Herbicidas + solúveis em água
= Hidrofílicos



Lipofilicidade em função do log de Kow ou Kow

Log Kow	Kow	Lipofilicidade
<0,1	< 1,0	Hidrofílico
0,1 a 1,0	1,0 a 10	Medianamente lipossolúvel
1,0 a 2,0	10 a 100	Lipofílico
2,0 a 3,0	100 a 1000	Muito lipofílico
> 3,0	> 1000	Extremamente lipofílico

Efeito do pH sobre a solubilidade em água para herbicidas ácidos fracos

Herbicidas	Constante de dissociação (pKa)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹ a 25°C)	
		pH 5	pH 7
Chlorimuron	4,2	587	31800
Chlorsulfuron	3,6	548	2790
Metsulfuron	3,3	1100	9500
Nicosulfuron	4,3	360	12200

Maior Kow

Menor Kow

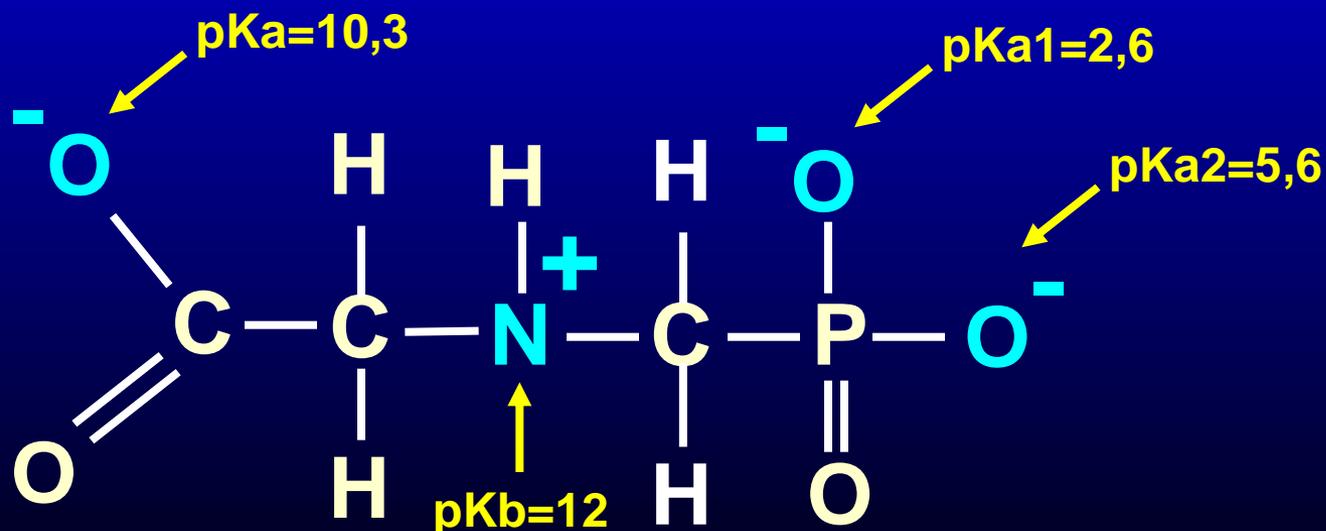
Exemplos de herbicidas iônicos e não iônicos

Categoria química	Grupo químico (herbicidas)
Não iônicos	Tiocarbamatos (MSMA) Uréias substituídas (diuron, tebuthiuron)
Ácidos (aniônicos)	Fenoxiacéticos (2,4-D) Imidazolinonas (imazapic e imazapyr) Sulfoniluréias (trifloxysulfuron) glyphosate (anfotérico)
Básicos (catiônicos)	Triazinas (ametrina, metribuzin)
Fortemente básicos	Dipiridilium (paraquat)

Características de ácido fraco e base fraca do glyphosate

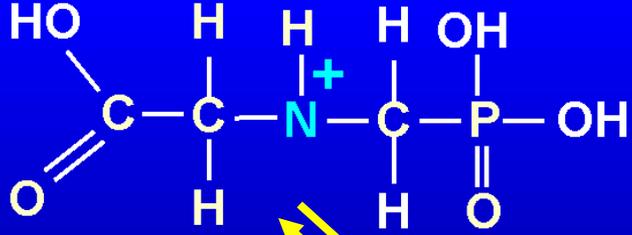
X

Solubilidade em água

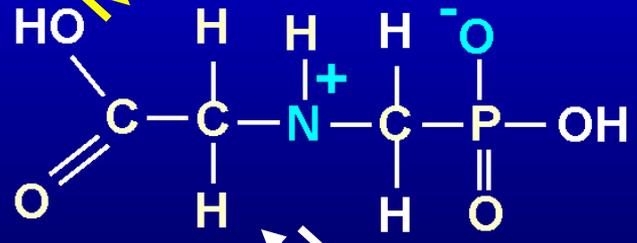


Glyphosate

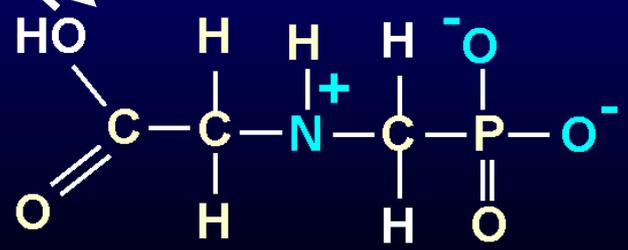
Kow e solubilidade depende do grau de ionização



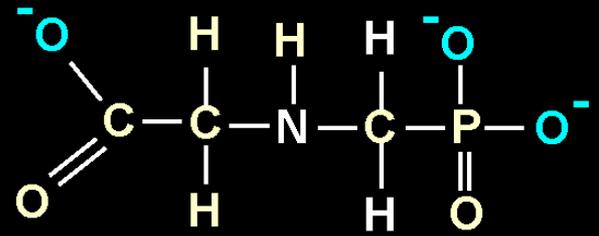
pKa < 2,6



pKa = 5,6



pKa = 10,5



+ lipofílico - > Kow

2,6; 5,6 e 10,3

+ hidrofílico - < Kow

Interação Glyphosate x Qualidade da água

Cátions problema	Efeito sobre o glyphosate
Fe⁺⁺⁺ e Al⁺⁺⁺	Ação muito forte
Ca⁺⁺ e Zn⁺⁺	Ação forte
Mg⁺⁺	Ação moderada
K⁺ e Na⁺	Nenhuma

Qualidade da água

Classificação	ppm CaCO₃
Muito branda	0-15
Branda	15-60
Ligeiramente branda	60-120
Ligeiramente dura	120 – 200
Dura	200 – 400
Muito dura	>400

- ✓ Gazziero et al. (1997) >120 ppm o controle de BRAPL foi afetado
- ✓ Kawaguchi (1997) 200 ppm em plântulas de trigo
- ✓ Monsanto (Argentina) até 150 ppm sem problemas

Óleos

Três formas de uso dos óleos como:

- ✓ herbicida
- ✓ transportador de herbicida (veículo)
- ✓ Adjuvante de pulverizações

Mineral: derivados de petróleo

- ✓ Cadeia hidrocarbonatada, sulfonada (92% de cadeia sulfonada é o ideal)
- ✓ Graminícidas mais eficientes
- ✓ Óleo diesel e querosene são altamente fitotóxicos
- ✓ Óleo diesel é lipofílico e glyphosate é hidrofílico, portanto existe incompatibilidade.

Vegetal: derivado de plantas oleaginosas

- ✓ Triglicerídeos e óleos metilados
- ✓ Apresenta 10 a 15% de adjuvantes, principalmente emulsificantes
- ✓ Menor fitotoxicidade
- ✓ Para diminuição da evaporação da gota devem ser pré-misturados ao herbicidas antes da adição no tanque
- ✓ Redução da hidrólise e fotodecomposição de alguns defensivos na água
- ✓ Mecanismo de ação é a solubilização da membrana celular quando usados como herbicidas
- ✓ Não há evidências de que os óleos dissolvam os componentes cuticulares

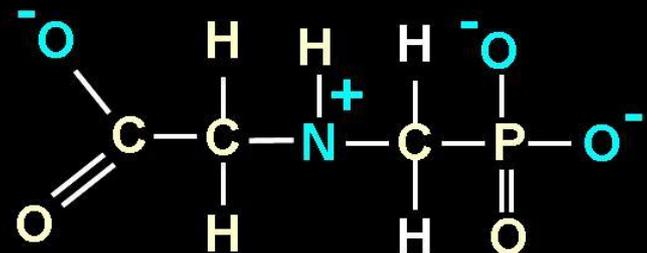
Sais de fertilizantes como adjuvantes

Uréia – adubo foliar

- ✓ Difusão facilitada
- ✓ Rompimento de algumas ligações de éster, éter e diéter da cutina
- ✓ Reduz o tempo de extinção da gota
- ✓ Concentrações de 0,1 a 0,5%
- ✓ Tem sido indicada com o glyphosate em plantas em estágio estressado de crescimento

Sulfato de amônio – adubo foliar

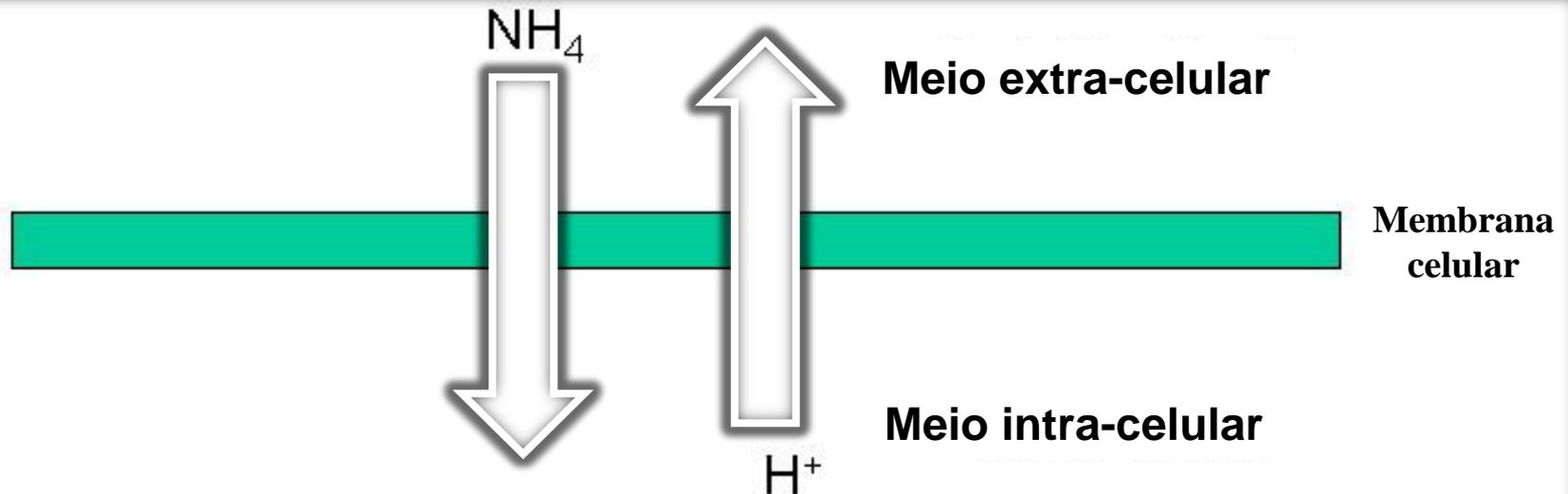
- ✓ Adequação do pH do apoplasto
 - Aumenta a absorção de ácidos fracos
 - Forma protonada é mais absorvida por ser mais lipofílica
- ✓ Reduz o antagonismo do glyphosate com sais prejudiciais na calda de pulverização
- ✓ Reduz a precipitação e cristalização do glyphosate
- ✓ Reduz antagonismo em mistura de herbicidas (bentazon + sethoxydin, primisulfuron + atrazine)



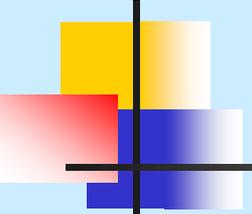
glyphosate

Efeito dos Sais de Amônio no Gradiente de pH

O movimento dos íons de hidrogênio para o meio extracelular reduz o pH fora da célula



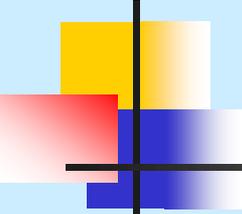
O movimento dos íons de hidrogênio para fora do citoplasma aumenta o pH dentro da célula



Formulações de Herbicidas

1. Introdução

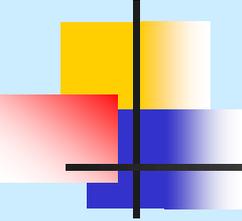
- ✓ O produto técnico nunca é aplicado puro
- ✓ Legislação brasileira:
 - ✓ **Ingrediente ativo** (composto com atividade biológica)
 - ✓ **Ingrediente inerte** (outros componentes)
cargas, solventes, emulsificantes, molhantes, dispersantes, espessantes, anticompactantes, anticongelantes, etc..



Formulações de Herbicidas

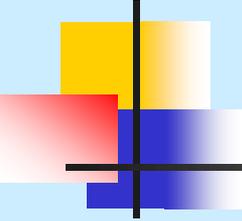
- ✓ **Funções da formulação:**
 - ✓ **dissolução no veículo (água)**
 - ✓ **aumentar a fitotoxicidade**
 - ✓ **aumentar o período de validade do produto**
 - ✓ **proteger o herbicida das condições ambientais desfavoráveis durante transporte e armazenamento**

- ✓ **Variam de acordo:**
 - ✓ **solubilidade do ingrediente ativo**
 - ✓ **tipo de aplicação do herbicida**



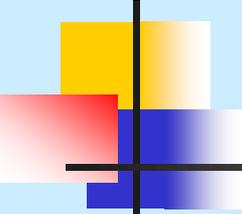
2.1. Pó-solúvel (CS)

- ✓ **Forma soluções verdadeiras**
- ✓ **Herbicidas na forma de sal**
- ✓ **Uma vez dissolvido solvente e solutos não se separam**
- ✓ **Necessita de agitação apenas para formação da solução verdadeira**



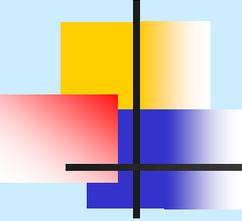
2.2. Concentrado emulsionável (CE)

- ✓ herbicidas insolúveis em água – óleos
- ✓ herbicida + solvente orgânico + emulsificante (surfactante não iônico) + óleo
- ✓ Forma uma emulsão – óleo em água, com gotas de óleo de $0,1 \mu$
- ✓ Necessita de agitação constante no pulverizador



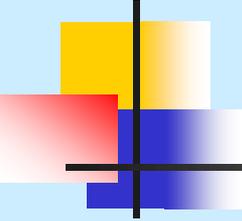
2.3. Pó-molhável (PM)

- ✓ O i.a. é um pó finamente dividido – imisível em água
- ✓ Grande quantidade de agentes suspensores na formulação
- ✓ Forma solução bastante instável em água (decanta rapidamente)
- ✓ Necessita de constante agitação
- ✓ Necessita de pré-mistura
 - ✓ Misturar o produto em um balde de 20 L
 - ✓ Despejar no tanque do pulverizador



2.4. Suspensão concentrada (SC)

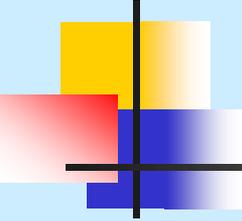
- ✓ **Formulações altamente viscosas**
- ✓ **Feita de pó-molhável com uma grande quantidade de agentes suspensores**
- ✓ **Quando armazenada tende a decantar o i.a. no fundo da embalagem**
- ✓ **Requer agitação freqüente, porém dispensa pré-mistura**



2.5. Grânulos dispersíveis em água GRDA ou WG

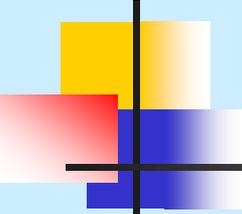
- ✓ O i.a. é um PM convertido em SC, depois seco e compactado em micro-grânulos
- ✓ Maior facilidade de manuseio em relação ao PM e SC
- ✓ Requer agitação freqüente porém dispensa pré-mistura

PM = SC = GRDA = WG



2.6. Solução aquosa concentrada (SAqC)

- ✓ **Alta solubilidade em água**
- ✓ **Fácil dissolução no tanque de pulverização**
- ✓ **Não requer agitação freqüente no tanque de pulverização**



2.6. Grânulos e Pellets

- ✓ Quando o i.a. é incorporado em grânulos formados ou de argila ou de amido de milho ou outros materiais
- ✓ Usado para herbicidas de absorção radicular
- ✓ Aplicados diretamente no solo
- ✓ A chuva dissolve o grânulo/pellets e lixivia o herbicida para a raiz
- ✓ O grânulo apresenta baixa concentração de herbicida